

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

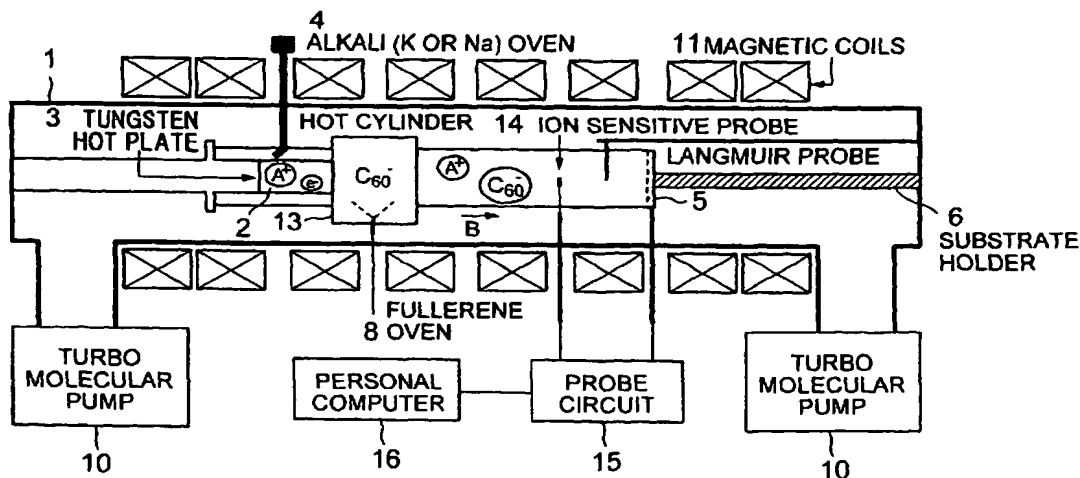
(10) 国際公開番号  
WO 2004/026763 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012098 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山 力三  
(HATAKEYAMA, Rikizo) [JP/JP]; 〒983-0031 宮城県  
仙台市宮城野区 小鶴 2-5-3 2 Miyagi (JP). 平  
田 孝道 (HIRATA, Takamichi) [JP/JP]; 〒981-0967 宮  
城県 仙台市青葉区 山手町 27 番地の 1 1 グラ  
ン・コート山手町 602 号 Miyagi (JP). 横尾 邦義  
(YOKOH, Kuniyoshi) [JP/JP]; 〒982-0801 宮城県 仙台  
市太白区 八木山本町 2 丁目 2 3-6 Miyagi (JP). 笠間  
泰彦 (KASAMA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒981-8007 宮城  
県 仙台市泉区 虹の丘 4 丁目 1 1 番地の 1 2 Miyagi  
(JP). 表 研次 (OMOTE, Kenji) [JP/JP]; 〒981-3222 宮城  
県 仙台市泉区 住吉台東 5 丁目 1 3-1 8 Miyagi (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-276390 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式  
会社イデアルスター (IDEAL STAR INC.) [JP/JP]; 〒  
989-3204 宮城県 仙台市青葉区 南吉成六丁目 6 番地  
の 3 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒102-0074  
東京都 千代田区 九段南 4-5-11 富士ビル 2F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONTAINING FULLERENE AND APPARATUS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 内包フラーレンの製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A method for producing a containing fullerene at a higher yield and an apparatus therefor are disclosed. The apparatus comprises a vacuum vessel (1), means (3, 4) for generating a plasma current (2) of atoms to be contained, means (8) for introducing fullerenes into the plasma current (2), a holding means (6) for holding a plurality of division plates (5a, 5b, 5c) concentrically divided and arranged in the downstream region of the plasma current (2), and a bias-applying means (7a, 7b, 7c) for applying an arbitrary bias voltage to the division plates (5a, 5b, 5c).

(57) 要約: より収率性よく内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造方法及び製造装置を提供すること。真空容器 1 と、内包対象原子のプラズマ流 2 を形成するための手段 3, 4 と、プラズマ流 2 にフラーレンを導入するための手段 8 と、プラズマ流 2 の下流に配置する同心円状に分割された複数の分割プレート 5 a, 5 b, 5 c を保持するための保持手段 6 と、各分割プレート 5 a, 5 b, 5 c に任意のバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段 7 a, 7 b, 7 c とを有している。



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 内包フラーレンの製造方法及び製造装置

## 5 技術分野

本発明は、内包フラーレンの製造方法及び製造装置に係る。

## 背景技術

- 内包フラーレンの製造技術としては、第5図に示す技術が提案されている（プラズマ・核  
10 融合学会誌 第75巻第8号 1999年8月）。

この技術は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを噴射し、  
プラズマ流の下流に配置した堆積プレートに内包フラーレンを堆積させることにより内包  
フラーレンを製造する技術である。

この技術によれば、低温において、収率よく内包フラーレンを製造することが可能となる。

- 15 しかし、この技術においては、プレートの中心部においては内包率が良くないという問題  
点を有している。すなわち、内包フラーレンはほとんどプラズマ流の半径方向外側の部分に  
堆積しており、プラズマ流の半径方向内側には内包フラーレンはほとんど堆積しないという  
問題点を有している。

- また、近時、内包フラーレンの各種有用性が着目され、より収率性良く内包フラーレンを  
20 製造することが可能な技術が望まれている。

本発明は、より収率性よく内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造  
方法及び製造装置を提供することを目的とする。

## 発明の開示

- 25 本発明の内包フラーレンの製造方法は、真空容器内において、ホットプレートに向けて内  
包対象原子を導入することにより内包対象原子のプラズマ流を形成し、該プラズマ流の下流  
に配置したプレートに内包フラーレンを堆積させる内包フラーレンの製造方法において、該  
プレートを同心円状に分割した複数の分割されたプレートとし、中心部の分割プレートにバ  
イアス電圧を印加しながら成膜を行うことを特徴とする。

前記中心部の分割プレートへ、 $-5\text{ V} < \Delta \phi_{ap} < +20\text{ V}$ のバイアス電圧  $\Delta \phi_{ap}$  を印加することを特徴とする。

前記ホットプレートの半径を  $R$  として、中心部に配置された分割プレートの半径が  $R+5\text{ mm}$  以下であることを特徴とする。

- 5 前記プレート手前にプラズマ流中におけるフラレンイオンと内包対象原子イオンの密度分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、バイアス電圧を制御することを特徴とする。

該プラズマ流の途中に、 $R+5\text{ mm}$  以上の内半径を有する筒を設け、該筒の外周からフラレンを導入することを特徴とする。

- 10 本発明の内包フラレンの製造方法は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラレンを導入し、プラズマ流の下流に配置したプレートに内包フラレンを堆積させる内包フラレンの製造方法において、該プラズマ流の途中に、 $R+5\text{ mm}$  以上の内半径を有する筒を設け、該筒の外周からフラレンを導入することを特徴とする。

前記内包対象原子はアルカリ金属原子であることを特徴とする。

- 15 前記プラズマ流は、ホットプレートに向けて内包対象原子を導入することにより形成することを特徴とする。

本発明の内包フラレンの製造装置は、真空容器と、内包対象原子のプラズマ流を形成するための手段と、該プラズマ流にフラレンを導入するための手段と、該プラズマ流の下流に配置する同心円状に分割された複数の分割プレートを保持するための保持手段と、各分割  
20 プレートに任意のバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段とを有することを特徴とする。

前記バイアス印加手段は可変であることを特徴とする。

前記バイアスは、中心部に配置された分割プレートへ  $-5\text{ V} < \Delta \phi_{ap} < +20\text{ V}$  のバイアス電圧  $\Delta \phi_{ap}$  を印加するようにしたことを特徴とする。

- 25 前記ホットプレートの半径を  $R$  として、中心部に配置された分割プレートの半径が  $R+5\text{ mm}$  以下であることを特徴とする。

前記プレート手前にプラズマ流中におけるフラレンイオンと内包対象原子イオンの密度分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、バイアスを制御するようにしたことを特徴とする。

該プラズマ流の途中に、 $R + 5 \text{ mm}$ 以上の内半径を有する筒を設けたことを特徴とする。

本発明の内包フラーレンの製造装置は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを導入し、プラズマ流の下流に配置したプレートに内包フラーレンを堆積させる内包フラーレンの製造装置において、該プラズマ流の途中に、 $R + 5 \text{ mm}$ 以上の内半径

5   を有する筒を設けたことを特徴とする。

前記筒の下流側端から前記プレートまでの距離  $l_d$  と筒の長さ  $l_c$  との関係を、 $l_d \geq 2 l_c$  としたことを特徴とする。

前記内包対象原子はアルカリ金属原子であることを特徴とする。

前記プラズマ流を形成するための手段は、ホットプレートと該ホットプレートに向けて内

10   包対象原子を導入するためのノズルとにより構成されていることを特徴とする。少なくとも前記筒の下流側端から下流側における前記真空容器の壁を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

- 15   第1図は、本発明の実施の形態に係る内包フラーレンの製造装置を示す概念図である。
- 第2図は、第1図の分割プレートを示す正面図である。
- 第3図は、実施例1におけるフラーレンイオンの密度分布を示すグラフである。
- 第4図は、実施例3におけるフラーレンイオンの密度分布を示すグラフである。
- 第5図は、従来の内包フラーレンの製造技術を示す概念図である。

#### 20   (符号の説明)

- 1   真空容器
- 2   プラズマ流
- 3   ホットプレート
- 4   内包対象原子オーブン
- 25   5、5 a、5 b、5 c   分割プレート
- 6   導入手段（支持手段）
- 7 a、7 b、7 c   バイアス電圧の印加手段
- 8   フラーレン昇華用オーブン
- 10   排気ポンプ

- 1 1 電磁コイル（外部磁場印加用コイル）
- 1 3 筒
- 1 4 イオン測定用プローブ
- 1 5 プローブ回路
- 5 1 6 コンピューター

#### 発明を実施するための最良の形態

第 1 図に本発明の実施の形態に係る内包フラーレンの製造装置を示す。

- この装置は、真空容器 1 と、内包対象原子のプラズマ流 2 を形成するための手段 3、4 と、
- 10 プラズマ流 2 にフラーレンを導入するための手段 8 と、プラズマ流 2 の下流に配置する同心円状に分割された複数の分割プレート 5 a、5 b、5 c を導入するとともに保持するための保持手段 6 と、各分割プレート 5 a、5 b、5 c に任意のバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段 7 a、7 b、7 c とを有している。

以下この装置を詳細に説明する。

- 15 本例においては、内包対象原子のプラズマ流の形成手段は、ホットプレート 3 とアルカリ金属（内包対象原子の例）の蒸発用オープンとから構成されている。約 2 5 0 0℃に加熱されたタングステンホットプレート 3 に向けてアルカリ金属蒸発用オープン 4 から内包対象原子であるアルカリ金属を噴射すると、接触電離によってプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル 1 1 により形成された均一磁場（ $B = 2 \sim 7 \text{ k G}$ ）に沿って真空容器 1
- 20 内の軸方向に閉じ込められる。ホットプレート 3 の直径がほぼプラズマ流の直径となる。従って、プラズマ流の径はホットプレートの直径を変えることにより、装置の大きさなどに対応させて適宜の大きさに任意に選択することができる。

- なお、真空容器 1 の外周には冷却手段（図示せず）を設けてある。冷却手段により真空容器 1 の内壁は冷却され、真空容器 1 の内壁において中性ガス分子をトラップするようにして
- 25 ある。中性ガス分子を内壁にトラップすることにより不純物を含まないプラズマが生成可能となり、プレート上には純度の高い内包フラーレンを得ることが可能となる。特に、筒 1 3 を設けた場合はその筒 1 3 の下流側端からプレート 5 までの間の真空容器 1 の内壁を少なくとも冷却するようにすることが好ましい。真空容器 1 の内壁温度としては、室温以下とすることが好ましく、0℃以下とすることがより好ましい。かかる温度とすることにより中性

分子のトラップが行われやすくなり、より高純度の内包フラーレンを得ることが可能となる。

本例では、プラズマ流 2 の途中にプラズマ流を覆うように、銅製の筒 1 3 を設けてある。この筒 1 3 には孔が設けてあり、この孔からフラーレンをプラズマ流 2 に導入する。その際、筒 1 3 は、400～650℃に加熱される。筒 1 3 に導入された後にプラズマ中でイオン化されずに内面に付着したフラーレンは再昇華される。筒 1 3 の温度が 400℃より低い場合には効率よく再昇華が行われず、650℃より高い場合には  $C_{60}$  が余分に再昇華されるため、Na との反応による内包フラーレンの生成に寄与しない  $C_{60}$  が増えることになり、 $C_{60}$  が効率的に利用されないという問題がある。従って、筒 1 3 の温度としては、400～650℃とすることが好ましい。

- 10 筒 1 3 の内半径としては、ホットプレートの半径を  $R$  とすると、 $R+5\text{ mm}$  以上とすることが好ましい。

筒 1 3 の内半径が  $R+5\text{ mm}$  未満の場合には、プラズマ流と筒 1 3 との相互作用が大きくなり、プラズマ保持が低下して内包フラーレンの収率が減少してしまう。

- 15 また、筒 1 3 の内半径が大きすぎる場合には、装置が大型になる、筒 1 3 によるプラズマの閉じ込め効果が小さくなるなどの問題がある。従って、筒 1 3 の内半径は、好ましくは、 $R+5\text{ cm}$  以下とする。筒 1 3 の内半径が  $R+5\text{ cm}$  以下であれば、プラズマの閉じ込め効果が得られる。また、筒 1 3 の内半径は、より好ましくは、 $R+2\text{ cm}$  以下とする。 $R+2\text{ cm}$  以下とすることにより、プラズマの密度を十分高くすることができ、内包フラーレンの形成に必要な、イオンの反応が高い確率で起きる。

- 20 第 5 図に示した装置においては、装置ごとに収率が異なっていた。本発明者は、筒の内半径が収率に影響することを見出したのである。特に、プラズマ流の半径と関係することを見出したのである。さらに、 $(R+5\text{ mm}) \sim (R+2\text{ cm})$  というある限られた範囲において収率が著しく高くなることを見出したのである。

- 25 筒 3 に設けられたフラーレンを導入する際におけるフラーレンの導入角度の拡がり角度  $\theta$  としては、90～120° が好ましい。 $\theta$  をこの範囲とすることによりプラズマへのフラーレンの導入が高効率化し、内包フラーレンの収率が向上する。なお、 $\theta$  を変化させるためには、フラーレンの導入ノズルの径と長さとの比を変えればよい。

なお、第 1 図に示す例では、フラーレンは、図面上下方から導入しているが、図面上の側面から導入してもよい。また、両方から導入してもよい。

フラーレンの導入速度は、フラーレン昇華用オーブンの温度上昇率により制御すればよい。温度上昇率としては、100℃/分以上が好ましい。上限としては、突沸が生じない温度上昇率である。

筒13の上流側（図面上左）端と、ホットプレートとの間の距離 $l_u$ は、 $(1.5 \sim 2.0) \times (\pi D H^2 / 4)$  となるように設定することが好ましい。DHはホットプレートの外径である。かかる $l_u$ とすることにより筒13は、ホットプレートからの熱による影響を受けることを回避することができより経時的にも安定したプラズマの維持を図ることが可能となる。

真空容器1内において、分割プレート5の手前側には、イオンの密度分布を測定するためのイオン測定用プローブ14が設けてある。プローブ14からの信号は、プローブ回路15及びコンピューター16に送られ、信号に基づき、分割プレート5に印加するバイアス電圧を制御するようになっている。

測定されたイオン密度分布によるバイアス電圧制御は、例えば、以下のように行う。イオン測定用プローブ14は、プローブにプラズマの電位に対するバイアス電圧を印加してプローブに流れる電流を測定し、測定したプローブ電流値からイオン密度を計算により求める。プローブに正のバイアス電圧を印加すると、負イオンであるフラーレンイオンがプローブに流入し、フラーレンのイオン密度を測定できる。また、プローブに負のバイアス電圧を印加すると、正イオンであるNaなどの内包対象原子のイオン密度を測定できる。このように、プローブに対するバイアス電圧の極性を切り替え、プローブをプラズマ流の径方向に移動させてプローブ電流を測定することにより、フラーレンイオンと内包対象原子のイオンの密度分布を測定する。測定したイオン密度分布により、以下のように入包フラーレン堆積プレートに印加するバイアス電圧を制御する。

各分割プレートに対応する測定位置において、

- (1) フラーレンのイオン密度 > 内包対象原子のイオン密度  
→ 対応する分割プレートのバイアス電圧を小さくする。
- (2) フラーレンのイオン密度 < 内包対象原子のイオン密度  
→ 対応する分割プレートのバイアス電圧を大きくする。
- (3) フラーレンのイオン密度  $\approx$  内包対象原子のイオン密度  
→ 対応する分割プレートのバイアス電圧は変化させない。



バイアス電圧を変化する程度は、フラーレンと内包対象原子の密度の差により制御する。

プラズマ流 2 の端には、分割プレート 5 が導入手段（保持手段） 6 により保持されている。

分割プレート 5 は第 2 図に示すように、同心円状に分割されている。第 2 図に示す例では、3 つの分割プレート 5 a, 5 b, 5 c に分割されている。すなわち、中心部の分割プレート 5 a は円形をなし、この分割プレート 5 a の外周には、分割プレート 5 a とは電氣的に絶縁されてリング状の分割プレート 5 b, 5 c が配置されている。なお、分割プレートの数は 3 つに限定するものではなく、2 つでもよいし 4 つ以上でもよい。それぞれの分割プレート 5 a, 5 b, 5 c には、バイアス電圧を独立に印加することができるように、バイアス印加手段 7 a, 7 b, 7 c が設けられている。なお、分割プレートの形状は、真空容器の形状に制限がなければ円形乃至円状リングに限らず、例えば四角形乃至四角形状リングあるいはその他の形状でもよい。

中心部の分割プレート 5 a の半径は、ホットプレートの半径を  $R$  として、中心部に配置された分割プレートの半径が  $R + 5 \text{ mm}$  以下とすることが好ましい。 $R + 5 \text{ mm}$  より大きい堆積プレートを使用しても、堆積プレート上の  $R + 5 \text{ mm}$  より外側の部分で内包フラーレンが形成される確率は低い。背景真空度の向上や、真空引き時間の短縮などの点から、製造装置を小型化することが好ましく、生成したプラズマを無駄なく利用して、かつ製造装置を小型化するという点からは、中心部に配置された分割プレートの半径を  $R + 5 \text{ mm}$  以下とすることが好ましい。ただし、プレートを分割せずに、プレート全面を同一のバイアス電圧にする場合でも、堆積条件を最適化することにより内包フラーレンを形成することは可能である。

磁場強度  $B$  の磁界により閉じ込められたプラズマ流の半径は、プラズマを発生させるホットプレートの半径に対し、プラズマを構成するイオンのラーモア半径  $R_L$  だけ大きくなる。 $R_L$  は  $B$  に反比例し、たとえば、 $B = 0.3 \text{ T}$ 、プラズマ温度  $2500^\circ\text{C}$  の条件では、

$\text{Na}$  の  $R_L = 1.1 \text{ mm}$  ,  $\text{C}_{60}$  の  $R_L = 4.0 \text{ mm}$

と見積もることができる。従って、磁場強度や、プラズマ温度などの製造条件の適用範囲を考慮して、 $R + 5 \text{ mm}$  を基準として、分割プレートの大きさを設計することが好ましい。

中心部の分割プレート 5 a には、バイアス電圧を印加する。正のバイアス電圧を印加することが好ましい。これにより、内包対象原子イオンとフラーレンイオンとの相互作用が大きくなり、内包対象原子が内包されやすくなる。ただし、中心部の分割プレート 5 a にバイアス電圧を印加せずに、浮遊電位状態にする場合であっても、堆積条件を最適化することによ

り内包フラーレンを形成することは可能である。

また、中心部の分割プレート 5 a に、バイアス電圧を印加する場合に、フラーレンイオンがプラズマ流 2 の中心にそのピークを有する分布となるように、バイアス電圧を制御することにより内包率を高くすることができる。その最適バイアス電圧は内包対象原子、フラーレンの種類その他の成膜条件によって変化するが予め実験により把握しておけばよい。

例えば、内包対象原子としてアルカリ金属を用い、フラーレンとして  $C_{60}$  を用いる場合には、中心部の分割プレート 5 には、 $-5V < \phi_{ap} < +20V$  のバイアス電圧を印加することが好ましい。 $0V \leq \phi_{ap} \leq +18V$  が特に好ましい。

中心部の分割プレート 5 a 以外の分割プレート 5 b、5 c は浮遊電位状態にしておいてもよい。浮遊状態の場合であっても、分割プレート 5 b の部分には、従来におけると同様の量の内包フラーレンが堆積する。従って、中心部の分割プレート 5 a において収率が高くなった分全体としての収率が高くなる。

もちろん、成膜条件の変動により、分割プレート 5 b に対応する部分のフラーレンイオンの密度が低くなる場合は、分割プレート 5 b にもバイアス電圧を印加してフラーレンイオンの密度を高くしてもよい。成膜中に、イオン測定用プローブ 11 により常時分布を測定し、コンピューター 16 により分割プレート 5 b、5 c へ印加するバイアス電圧を自動的に制御すればよい。分割プレート 5 a への印加の自動制御も同様である。

真空容器 1 には、ポンプ 10 が設けられ、真空容器 1 内を真空中に排気可能となっている。

本発明におけるフラーレンとしては、例えば、 $C_n$  ( $n = 60, 70, 74, 82, 84, \dots$ ) があげられる。

前記筒の下流側端から前記プレートまでの距離  $l_d$  と筒の長さ  $l_c$  との関係は、 $l_d \geq 2l_c$  とした場合には、プレート上に堆積する膜中における中性フラーレンの濃度を一層低くすることができる。すなわち、膜中における内包フラーレンの濃度をより一層高くすることが可能となる。

(実施例)

(実施例 1)

第 1 図に示す装置を用いてのナトリウム内包  $C_{60}$  ( $Na @ C_{60}$ ) フラーレンの形成を行った。

本例では、真空容器 1 として、直径 100 mm、長さ 1200 mm のものを用いた。

また、本例ではホットプレートとして、 $\phi 20\text{ mm}$ のタングステンホットプレートを用いた。すなわち、半径  $R$  が  $10\text{ mm}$ のホットプレートを用いた。さらに、タングステンホットプレート 3 を  $2500^\circ\text{C}$  に加熱した。加熱されたタングステンホットプレート 3 に向けてオープン 4 からナトリウムを導入した。なお、真空容器 1 内は、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  とし、磁場強度  $B$  は  $B = 0.3\text{ T}$  とした。

プラズマ流 2 の途中には、孔を有する銅製の筒 13 を設けた。銅製の筒 13 は、その内半径が  $30\text{ mm}$  のものを用いた。筒 13 は約  $400^\circ\text{C}$  に加熱した。

次いで、筒 13 の孔からフラーレンを導入した。

一方、分割プレートとして 3 分割タイプのものを用いた。中心部の分割プレート 5 a の直径は  $14\text{ mm}$ 、その外側の分割プレート 5 b の直径は  $32\text{ mm}$ 、さらに外側の分割プレートの直径は  $50\text{ mm}$  とした。

中心部の分割プレート 5 a にはバイアス電圧  $\Delta\phi_{ap}$  ( $=\phi_{ap}-\phi_s$ ) として  $\Delta\phi_{ap} = 5\text{ V}$  を印加した。分割プレート 5 b、5 c は浮遊電位の状態とした。なお、 $\phi_{ap}$  は直流電圧、 $\phi_s$  はプラズマ空間電位である。

イオン測定用プローブ 14 により成膜途中におけるイオン分布を測定したところ、第 3 図 (b) に実線で示すような半径  $r$  方向の分布をしていた。すなわち、 $\text{Na}^+$  イオンは中心領域に集中する結果が得られた。

成膜を 30 分行った後、分割プレート上に堆積した内包フラーレン (本例では  $\text{Na}@C_{60}$ ) 含有薄膜を分析した。中心部における分割プレート 5 a 上には内包フラーレンが高い含有率で形成されていた。また、中心部の外側における分割プレート 5 b 上には内包フラーレン含有の堆積膜が認められた。

なお、質量分析結果を第 3 図 (a) に示す。

(実施例 2)

本例では、筒 13 の径の影響を調べた。

筒 13 の内半径  $D$  を  $15\text{ mm}$ 、 $20\text{ mm}$ 、 $25\text{ mm}$ 、 $35\text{ mm}$ 、 $40\text{ mm}$ 、 $50\text{ mm}$  とし、実施例 1 と同様の成膜を行ない、内包フラーレンの収率を調べた。

実施例 1 の場合 ( $D_c = 30\text{ mm}$  の場合) における中心部の分割プレート上での収率を 1 とすると次のような収率が得られた。

$15\text{ mm}$  ( $R+5\text{ mm}$ )

0.9

## 10

	20 mm (R+10 mm)	0.9
	25 mm (R+15 mm)	0.95
	30 mm (R+20 mm)	1
	35 mm (R+25 mm)	0.8
5	40 mm (R+30 mm)	0.7
	50 mm (R+40 mm)	0.5

ホットプレートの半径 R に対し、筒 13 の内半径が R+15 mm から R+20 mm の範囲においては、他の範囲のものに比べると収率が非常に優れていることがわかる。

(実施例 3)

- 10 本例では、中心の分割プレートへのバイアス値を  $-10\text{ V} \sim 20\text{ V}$  の範囲で変化させて内包フラーレンの堆積を行った。

その結果を第 4 図に示す。

$-5\text{ V} < \phi_{ap} < +20\text{ V}$  の範囲で優れた収率がしめされている。 $0\text{ V} \leq \phi_{ap} \leq +18\text{ V}$  の範囲でより優れた収率が示されている。

15

産業上の利用可能性

本発明によれば、基板であるプレートの中心部においても内包フラーレンを得ることが可能となり、内包フラーレンの収率性を高くすることが可能となる。

## 請求の範囲

1. 真空容器内において、ホットプレートに向けて内包対象原子を導入することにより内包対象原子のプラズマ流を形成し、前記プラズマ流にフラレンを導入し、該プラズマ流の下流に配置した堆積プレートに内包フラレンを堆積させる内包フラレンの製造方法において、該堆積プレートを同心円状に分割した複数の分割プレートとし、中心部の分割プレートにバイアス電圧を印加しながら堆積を行うことを特徴とする内包フラレンの製造方法。

2. 前記中心部の分割プレートへ、 $-5\text{ V} < \Delta \phi_{ap} < +20\text{ V}$ のバイアス電圧 $\Delta \phi_{ap}$ を印加することを特徴とする請求項1記載の内包フラレンの製造方法。

3. 前記ホットプレートの半径を $R$ として、中心部に配置された分割プレートの半径が $R + 5\text{ mm}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の内包フラレンの製造方法。

4. 前記堆積プレート手前にプラズマ流中におけるフラレンイオンと内包対象原子イオンの密度分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、前記バイアス電圧を制御することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の内包フラレンの製造方法。

5. 前記ホットプレートの半径を $R$ として、該プラズマ流の途中に、 $R + 5\text{ mm}$ 以上の内半径を有する筒を設け、該筒の外周からフラレンを導入することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の内包フラレンの製造方法。

6. 真空容器内において、ホットプレートに向けて内包対象原子を導入することにより内包対象原子のプラズマ流を形成し、前記プラズマ流にフラレンを導入し、プラズマ流の下流に配置した堆積プレートに内包フラレンを堆積させる内包フラレンの製造方法において、前記ホットプレートの半径を $R$ として、該プラズマ流の途中に、 $R + 5\text{ mm}$ 以上の内半径を有する筒を設け、該筒の外周からフラレンを導入することを特徴とする内包フラレンの製造方法。

7. 前記内包対象原子はアルカリ金属原子であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の内包フラレンの製造方法。

8. 真空容器と、内包対象原子のプラズマ流を形成するための手段と、該プラズマ流にフラレンを導入するための手段と、該プラズマ流の下流に配置する同心状に分割された複数

の分割プレートを持続するための保持手段と、各分割プレートのそれぞれに任意のバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段とを有することを特徴とする内包フラーレンの製造装置。

9. ホットプレートに向けて内包対象原子を導入することにより内包対象原子のプラズマ流を形成することを特徴とする請求項8記載の内包フラーレンの製造装置。

10. 前記バイアス印加手段は可変であることを特徴とする請求項8記載の内包フラーレンの製造装置。

11. 前記バイアスは、中心部に配置された分割プレートへ  $-5\text{ V} < \Delta \phi_{ap} < 20\text{ V}$  のバイアス電圧  $\Delta \phi_{ap}$  を印加するようにしたことを特徴とする請求項8乃至10のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

12. 前記ホットプレートの半径を  $R$  として、中心部に配置された分割プレートの半径が  $R + 5\text{ mm}$  以下であることを特徴とする請求項8乃至11のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

13. 前記堆積プレート手前にプラズマ流中におけるフラーレンイオンと内包対象原子イオンの密度分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、印加するバイアス電圧を制御するようにしたことを特徴とする請求項8乃至12のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

14. 前記ホットプレートの半径を  $R$  として、該プラズマ流の途中に、 $R + 5\text{ mm}$  以上の内半径を有する筒を設けたことを特徴とする請求項8乃至13のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

15. 真空容器内において、ホットプレートに向けて内包対象原子を導入することにより内包対象原子のプラズマ流を形成し、前記プラズマ流にフラーレンを導入し、該プラズマ流の下流に配置した堆積プレートに内包フラーレンを堆積させる内包フラーレンの製造装置において、前記プラズマ流の半径を  $R$  として、該プラズマ流の途中に、 $R + 5\text{ mm}$  以上の内半径を有する筒を設けたことを特徴とする内包フラーレンの製造装置。

16. 前記筒の下流側端から前記堆積プレートまでの距離  $l_d$  と筒の長さ  $l_c$  との関係を、 $l_d \geq 2 l_c$  としたことを特徴とする請求項14又は15記載の内包フラーレンの製造装置。

17. 前記内包対象原子はアルカリ金属原子であることを特徴とする請求項8乃至16の

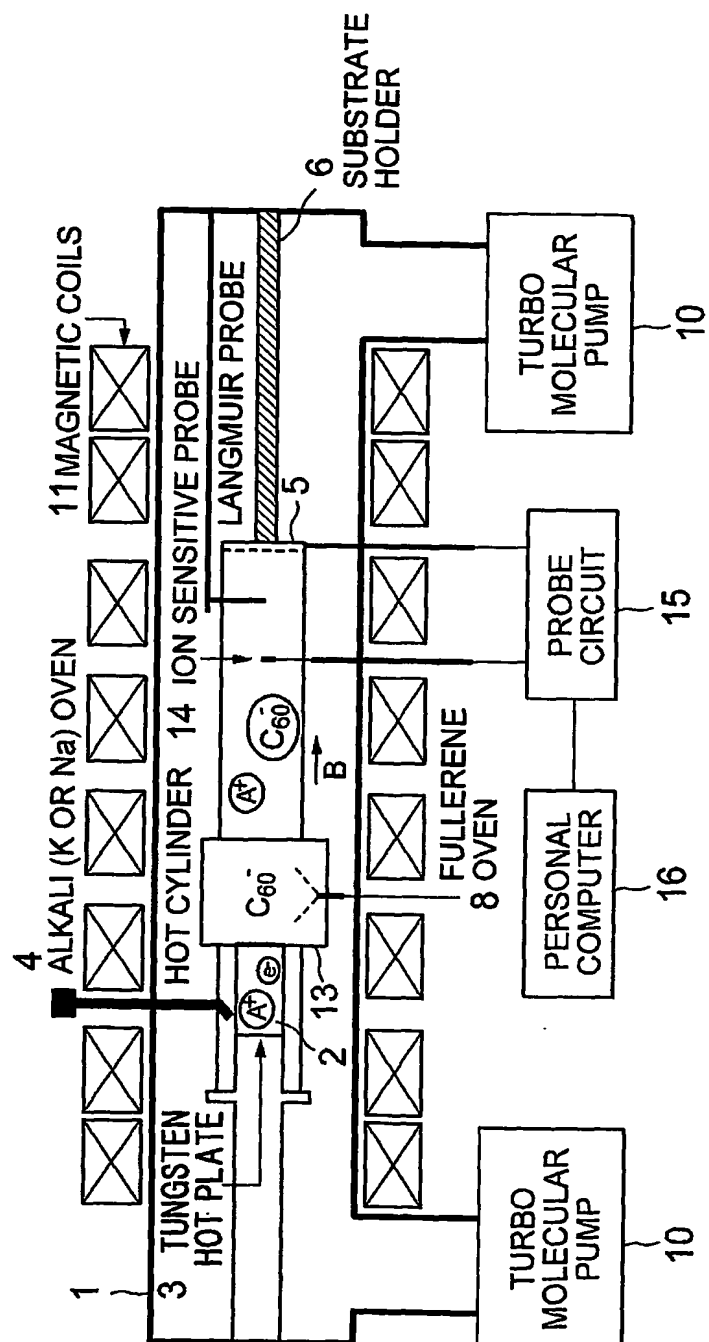
いずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

18. 前記プラズマ流を形成するための手段は、ホットプレートと該ホットプレートに向けて内包対象原子を導入するためのノズルとにより構成されていることを特徴とする請求項8乃至17のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

- 5 19. 少なくとも前記筒の下流側端から下流側における前記真空容器の壁を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項8ないし18のいずれか1項記載の内包フラーレンの製造装置。

1/4

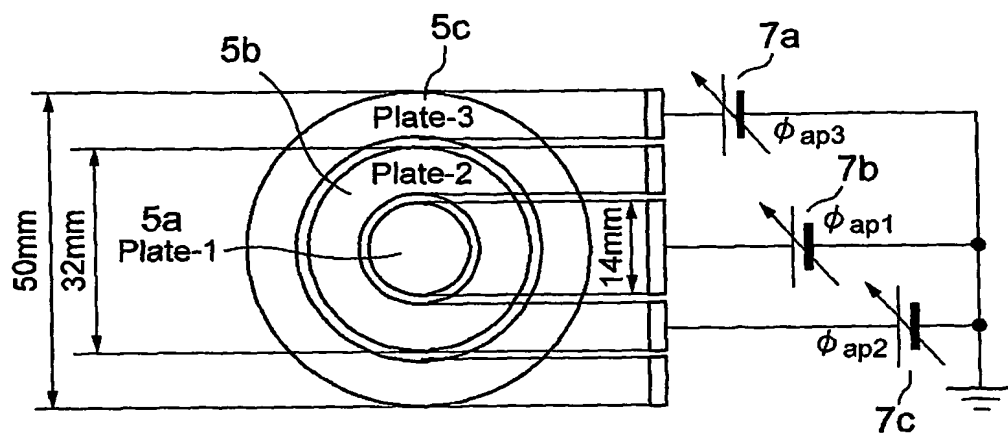
第 1 図





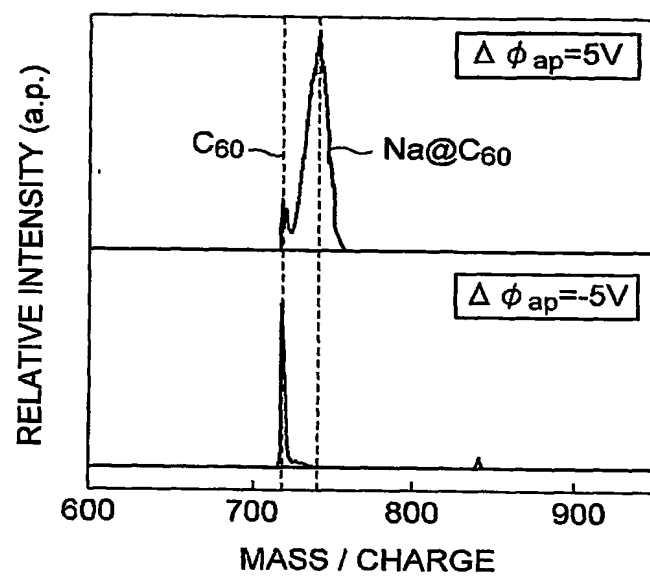
2/4

第 2 図

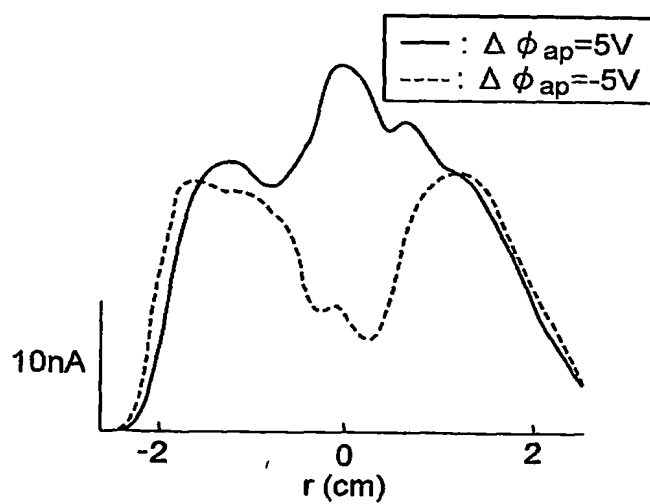


## 第3図

(a)

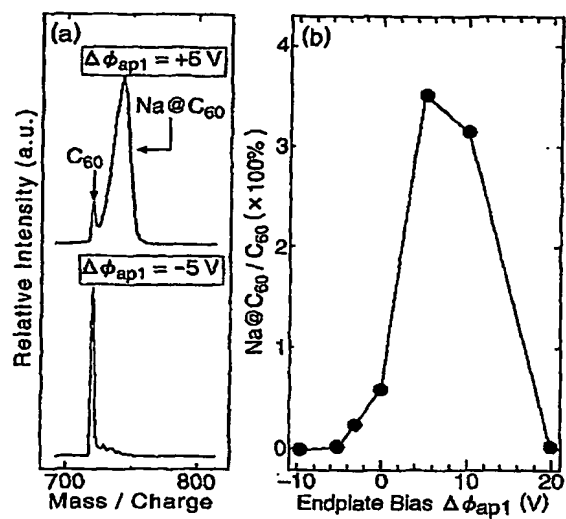


(b)

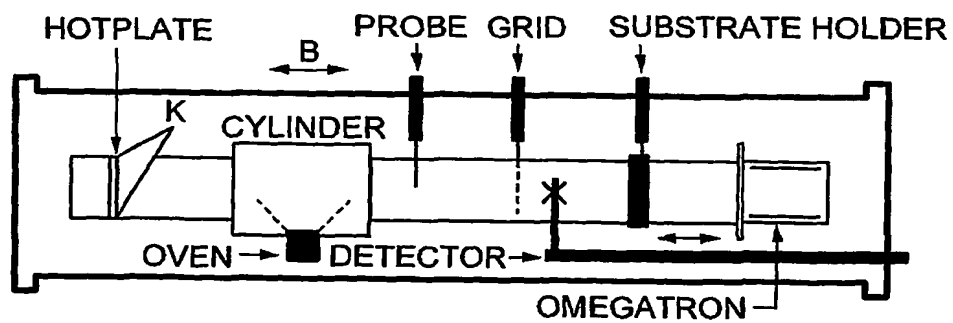


4/4

第4図



第5図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12098

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), Jstplus(JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	T. HIRATA et al., The K <sup>+</sup> -C <sub>60</sub> <sup>-</sup> plasma for material processing, Plasma Sources Sci.Technol., 1996, Vol.5, No.2, pages 282 to 292	6,7,15-19 1-5,8-14
X	R. HATAKEYAMA et al., Formation of Alkali-and Si-Endohedral Fullerenes Based on Plasma Technology, Electrochemical Society Proceedings, 2001, Vol.2001-11, pages 341 to 348	6,7,15-19
A	R. HATAKEYAMA et al., "6 Fullerenes Plasma no Seishitsu to Oyo", Journal of Plasma and Fusion Research, 1999, Vol.75, No.8, pages 927 to 933	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2003 (17.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C 01 B 31 / 02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C 01 B 31 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), Jst plus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	T. HIRATA, et al, The K-C <sub>60</sub> plasma for material processing, Plasma Sources Sci. Technol. 1996, vol. 5, No. 2, p. 282-292	6, 7, 15-19 1-5, 8-14
X	R. HATAKEYAMA, et al, Formation of Alkali- and Si-Endohedral Fullerenes Based on Plasma Technology, Electrochemical Society Proceedings, 2001, vol. 2001-11, p. 341-348	6, 7, 15-19
A	R. HATAKEYAMA, et al, 6. フラーレンプラズマの性質と応用, プラズマ・核融合学会誌, 1999, Vol. 75, No. 8, p. 927-933	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

92.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416